

DOCUMENT 1:

ALKALI METAL GENERATOR

Japanese Published Examined Patent Application No. S-48-20944

Published on: June 25, 1973

Application No. S-44-49695

Filed on: June 25, 1969

Inventor: Haruo Takashio, et al.

Applicant: Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.

Patent Attorney: Akira Tomioka, et al.

Brief description of the drawings

Fig. 1 is a partial cutaway perspective view describing one embodiment of the present invention. Fig. 2a and Fig. 2b are, respectively, a curve diagram showing the relationship of heating temperatures with the respective generation quantities of cesium or potassium metal vapors from the alkali metal generator of the invention. Fig. 3 is also a curve diagram showing the relationship of generating temperatures with the mixture ratio of (Ca + K)/Nb (mole ratio). Table 1 is a list comparing characteristics of various materials shown in Fig. 1.

Detailed description of the invention

The present invention relates to alkali metal generators favorably suitable for photoelectric surfaces of image pick-up tubes, photoelectric tubes and others.

Conventional alkali metal generators used in preparing photoelectric surfaces have been made by adding a single or a plurality of reducing agents to a single or a plurality of alkali metal salts to obtain a mixture through agitation, which is then appropriately pulverized. A single or a plurality of the alkali metal salts are used depending on the type of the photoelectric surface concerned, including chromate, bichromate, tungstate or molybdate combined with sodium, potassium, cesium, lithium

or rubidium. Silicon, zirconium, aluminum and boron are mainly known as reducing agents used for this purpose. In preparing the photoelectric surface, a mixture in which a reducing agent and an alkali metal salt are formulated to give a weight ratio of 2 to 1 is filled into an electrically conductive metal container at a specified quantity to give the alkali metal generator, which is placed at a specified position of a tube where a photoelectric surface is formed. Then, at an appropriate time in the course of preparing the photoelectric surface, the metal container is heated through electrical conduction or high frequency induction heating, thereby isolating alkali metals. The thus-prepared alkali metal is able to move easily to a previously arranged photoelectric matrix surface, for example, an antimony film surface, by keeping at least a part of the outer periphery of the tube at an appropriate temperature, thus resulting in formation of the photoelectric surface through predetermined processes.

The metal container takes such a shape as shown in Fig. 1, the container 1 is fabricated by making a thin conductive plate 2 into a spiral shape to form a hollow body for accommodating a mixture 3, then giving a spot welding to a polymerization end 4 in the longitudinal direction of the hollow body and flatly crushing an opening of the body.

A space between the welded spots is used for releasing isolated alkali metals generated by the chemical reaction. It is necessary to operate the alkali metal generator at temperatures close to those causing an exothermic reaction and a large amount of alkali vapor generation or either of them in order to obtain a substantial quantity of the alkali metal.

In the alkali metal generator, the alkali metal must be deposited at an appropriate quantity on a photoelectric surface in order to improve characteristics of the surface, for example, the photoelectric sensitivity. Thus, an abrupt generation of an alkali metal makes it difficult to adjust a quantity of alkali which is to deposit on the photoelectric surface. For the purpose of alleviating exothermic phenomena, tungsten is added

as a buffering agent, in addition to the silicon, aluminum or zirconium. Further, an abrupt generation of an alkali metal not only makes it difficult to adjust the quantity of the alkali metal but also releases gas in the great quantity. The release of gas will deteriorate photoelectric characteristics, for example, photoelectric sensitivity. Therefore, for the purpose of preventing such release of gas, zirconium and others having getter effects are often used as a reducing agent.

Since alkali deposition on a target, secondary electron intensifier electrode and others may affect the shelf life of a tube and the image quality during the process of generating alkalis such as cesium, irrespective of the alkali quantity, an ease in controlling the reaction is a critical factor in manufacturing image orthicon, a type of image pick-up tube.

Although depending on the type of the tube concerned, characteristics necessary for an alkali metal generator include, in general, (1) a greater photoelectric sensitivity, (2) a stable generation state, (3) lower generation temperature, (4) freedom from puncture or fusion, (5) relatively no changes in the generation state under preliminary heating conditions, (6) a small quantity of gas release up to the stage of generation, (7) ease in controlling a state of generation (no abrupt generation), (8) workability if the reducing agent has getter effects, (9) a relatively small volume necessary for generating a specified quantity of alkali, (10) substantially no need for a buffering agent, (11) no possibility of explosion like zirconium, (12) lower vapor pressure degree of reactants such as those other than alkali metals, and (13) a greater yield of alkali metals generated.

The above characteristics were not satisfied where conventional reducing agents such as silicon, zirconium, titanium and aluminum were used as the alkali metal generator.

More particularly, an alkali metal generator in which silicon Si is used as a reducing agent is high in generation temperature, which is 900°C as shown in Table 1, quite unstable in a generation state and accompanied by a very abrupt

exothermic reaction. The alkali metal generator may sometimes cause puncture or fusion of a nickel container used for filling a mixture. A higher temperature for effecting the gas generation may damage some parts inside the tube, for example, a target and others, which are not favorable. Additional gas generation without a preliminary heating could result in a more intense reaction and almost always entail puncture or fusion. Although, a preliminary heating is carried out, the reaction greatly changes every $\pm 10^{\circ}\text{C}$ in response to a slight change in the preliminary heating conditions. Further, cesium or potassium may be generated at a greatly different quantity and accompanied by possible risk of puncture or fusion. It is, thus, extremely difficult to control the state of alkali metal generation. A lower bulk density of silicon requires a larger volume container for generating a specified quantity of metal, thus making it difficult to miniaturize the tube, and may result in a gas generation source or a great quantity of gas generation or gas release. Further, this alkali metal generator has many other disadvantages such as a lower yield of alkali metals and a lower photoelectric sensitivity which may be due to a great quantity of gas release as mentioned above.

Further, in an alkali metal generator in which zirconium is used as a reducing agent, the generation temperature is 900°C or higher as shown in Table 1, and the generation state is subject to changes depending on preliminary heating conditions, thus rendering it relatively difficult to control the generation state. A relatively lower bulk density of zirconium requires a large-sized container and has a certain quantity of gas release. Therefore, the alkali metal generator is not excellent in yielding alkali metals and is relatively lower in sensitivity. Further, zirconium is disadvantageous in that it may explode, when rubbed, and mixture through agitation with an alkali metal compound is extremely difficult. Where zirconium is mixed not mechanically but as a dry system through agitation, relatively coarse powders of zirconium should be agitated and mixed slowly on paper or others for prevention of

the possibility of explosion. However, an insufficient agitation and mixture of zirconium with an alkali metal compound will result in poor uniformity.

In some alkali metal generators, a state of alkali generation may also result in a poor uniformity. Zirconium is also disadvantageous in that use of the coarse powders makes smaller the surface of zirconium involved in the reaction, thus necessitating a relatively large quantity of the mixture with an alkali metal for generating a specified quantity of the alkali metal. Zirconium mixed as a wet system would be helpful in preventing the possibility of explosion but in reality cannot be used because an alkali metal compound will be dissolved with water. In addition, where alcohol is used, a minute moisture content contained in the alcohol may change an alkali metal compound and aggregation occurring upon drying may affect uniformity of the alkali metal, thus resulting in another disadvantage, or a poor uniformity of the potassium generation state.

The present invention is to provide an alkali metal generator wherein niobium is used as a reducing agent to remove the disadvantages.

More particularly, the alkali metal generator is made by filling into an electrically conductive metal container having several minute pores a mixture in which niobium powder is added to an alkali metal salt powder, for examples, a mixture made up of cesium chromate and potassium chromate so as to give a mole ratio of $(Cs + K)/Nb = 0.01$ to 5

A detailed explanation will be hereinafter made for the invention by referring to the embodiments. A mixture with $Cs/K = 4S$ $(Cs + K)/Nb = 0.1$ of mole ratio is prepared on the basis of a mixture of $(Nb + Cs_2CrO_4 + K_2CrO_4)$ in which niobium is used as a reducing agent. Then, another mixture is prepared with the similar mole ratio as the mixture with niobium wherein silicon and zirconium are used as a reducing agent to make a comparative evaluation. Fig. 2a and Fig. 2b show cesium and potassium generation states at individual temperatures in these

three mixtures. As shown in the figure, the curves showing cesium and potassium generations are steep at the rising point in the case of cesium or silicon, narrow in the temperature range, showing a possibility that gas may be generated in a great quantity and at one time. These curves in the case of zirconium show that the gas generation is absolutely lower at about 900 to 1,000°C. In contrast, in the case of niobium, the reaction can be easily controlled because the gas generation is found at a wide temperature range and is stable.

More particularly, in an alkali metal mixture prepared by adding niobium as a reducing agent, the alkali metal is generated at 780°C, which is lower than the temperature at which silicon or zirconium is generated, as shown in the Table 1. Thus, the alkali metal generator is much less frequently damaged due to heating for parts inside the tube than a generator in which other substances are used as a reducing agent. The alkali metal generator is stable in gas generation, which can be easily controlled, and completely free of fusion or puncture of the container. The gas generation does not undergo any change at all even when preliminary heating conditions vary. Further, no fusion or puncture is found in the container even when no preliminary heating is carried out, without any substantial change found in the gas generation. A greater bulk density of niobium needs a smaller volume for obtaining a specified quantity of a mixture and therefore a smaller-sized container, contributing to a miniaturization of the tube. Further, gas is released at a very limited quantity up to the stage of gas generation, the alkali metal is yielded at rate of 80% or higher, and the photoelectric sensitivity is increased.

Unlike zirconium, niobium is free of the possibility of explosion and stable in the generation, which can be easily controlled. Therefore, niobium does not need a buffering agent which is required in tungsten.

However, it should be added that it is possible to inhibit generation although to a slight extent, when tungsten W or aluminum oxide (Al_2O_3) is added in a weight ratio of about 10%.

Thus, a buffering agent may be added in compliance with temperatures and generation characteristics required.

Further, niobium as a reducing agent is mixed with a mixture of cesium chromate with potassium chromate at a variety of ratios (mole ratio) to give a mixture, which is used to determine generation temperatures. The results are shown in Fig. 3. As shown in the figure, it has been experimentally demonstrated that better results are obtained at a mixture ratio of $(Cs + K)/Nb = 0.01$ to 5. An experimental evaluation is also made for a mole ratio of Cs/K , finding that better photoelectric sensitivity is obtained at $Cs/K = 0.1$ to 20.

In addition to the previously-described chromate, alkali metal salts such as bichromate, tungstate and molybdate may be used as metal salts of cesium and potassium, the effect of which is similar to that obtained when chromate is used, as described before.

What is Claimed is;

An alkali metal generator wherein cesium metal salt, potassium metal salt and niobium are mixed so as to give a mole ratio of $(CS + K)/Nb = 0.01$ to 5 and filled into an electrically conductive metal container.

Table 1

Mixture	Nb +CS ₂ CrO ₄ +K ₂ CrO ₄	Si +CS ₂ CrO ₄ +K ₂ CrO ₄	Zr +CS ₂ CrO ₄ +K ₂ CrO ₄
Composition ratio (mole ratio)	CS/K = 4 (CS+K)/Nb = 0.1	CS/K = 4 (CS+K)/Si = 0.1	CS/K = 4 (CS+K)/Zr = 0.1
Photoelectric sensitivity NA/Lm	100n = 5	70n = 5	80n = 5
Generation state	Extremely stable	Unstable	Stable
Generation temperature °C	Approx. 780	Approx. 900	Approx. 900
Puncture, fusion	Not found at all	Sometime found	Not found
Generation state depending on preliminary heating conditions	Substantially unchanged despite change in preliminary heating conditions	Changes greatly	Changed
Gas release up to a stage of gas generation	Very small	Great	Medium
Control of generation state	Easy	Difficult	Normal
Getteraction of reducing agent	Great	Small	Great
Bulk density	2.4	0.9	1.8
Necessity for buffering agent	Not found	Found	Preferably required
Explosion risk	Not found	Not found	Found
Yield of alkali metal	Great	Small	Medium

⑤ Int. Cl.
H 01 j
C 23 c

⑥ 日本分類
99 D 13
12 A 25
13(7) D 61

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭48-20944

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和48年(1973)6月25日

発明の数 1

(全6頁)

1

④ アルカリ金属発生器

⑪ 特 願 昭44-49695
⑫ 出 願 昭44(1969)6月25日
⑬ 発 明 者 高塩治男
川崎市幸区堀川町72東京芝浦電
気株式会社堀川町工場内
同 福井梯三
同所
同 入坂頼勝
同所
⑭ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72
⑮ 代 理 人 弁理士 富岡章 外3名

図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示した一部截欠斜視図、第2図a, bは本発明になるアルカリ金属発生器よりのセシウムあるいはカリウム各金属蒸気発生量を加熱温度との関係を示す曲線図、第3図は同じく混合物の混合割合(Cs+K)/Nb(モル比)と発生温度との関係を示す曲線図、第1表は本発明になる混合物と他の混合物との種々の特性について比較した表である。

発明の詳細な説明

本発明は撮像管、光電管等に適用する光電面に好適するアルカリ金属発生器に関する。

従来光電面の作成に使用されるアルカリ金属発生剤は、単一または複数種のアルカリ金属塩に還元剤の単一または複数種を添加して攪拌混合し、その混合物を適当に粉碎して作られていた。前記アルカリ金属塩は光電面の種類によつて単一または複数種が使用されるもので、その種類としては、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウムおよびルビジウムのクロム酸塩、重クロム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩等が知られている。還元剤としては、主に珪素、ジルコニウム、アル

2

ミニウムおよび硼素等が知られている。前記光電面を作成するに際しては、重量比で還元剤2に対してアルカリ金属塩1となるように調整した混合物の所定量を導電性金属容器内に充填してアルカリ金属発生器を作り、これを光電面を作成すべき管球の所定位置に配置する。次いで光電面製作工程の必要な時期に、前記金属容器を通電または高周波誘導加熱方式によつて加熱して前記アルカリ金属を遊離させる。このアルカリ金属は、前記管球外周部の少くとも一部を適当な温度に保持させることによつて、予め用意した光電面基体面例えばアンチモン薄膜表面に容易に移動させることができ、更に所定の工程を経て光電面が作成される。

前記金属容器は第1図に示すような形状を示し、容器1は薄い導電性板2を渦巻状に捲回して中空体を作成し、混合物3を収容した後その長手方向に沿つた重合端部4を点溶接し、また中空体の開口部5を圧潰して製造する。

前記溶接点間の間隙は、前記化学反応によつて発生する遊離したアルカリ金属を放出させるためのものである。前記アルカリ金属発生器より相当の量のアルカリ金属を得るには、発熱反応および多量のアルカリ蒸気の発生またはその一方が起る温度に近い温度で動作させなければならない。

アルカリ金属発生器について、光電面の特性例えば光電感度を向上させるためには適当量のアルカリ金属を光電面に凝着させなければならない。従つて急激なアルカリ金属の発生は光電面に凝着するアルカリ量の制御を困難にする。このため発熱現象を緩和する目的で、前記珪素、アルミニウムおよびジルコニウムとアルカリ金属塩に更に緩衝剤としてタングステン等を添加したり、また急激なアルカリ金属の発生はアルカリ金属量の制御を困難にするとともに多量のガス放出をともなう。このガス放出は光電特性、例えば光電感度等を劣化させる。このためガス放出を防止するためにゲッター作用のあるジルコニウム等を還元剤として

FP03-0417
-00 WD-HP
04.4.20

SEARCH REPORT

3

適用したりしていた。

撮像管の一種であるイメージオルシコンの製造に於てセシウム等のアルカリを発生させる工程ではターゲットおよび2次電子増倍部電極等にアルカリが沈積するとその多寡により管球の寿命および面質に影響を与えるので反応の制御し易さは大きな要素となる。

従つてアルカリ金属発生器に要求される特性としては、管球によつて異なるが、一般に(1)光電感度が大である。(2)安定した発生状態を示す。(3)発生温度が低い。(4)バンク溶断がない。(5)予備加熱条件で発生状態があまり変化しない。(6)発生に到るまでのガス放出が小である。(7)発生状態の制御が容易である。(発生があまり急激でない)(8)還元剤にゲッター作用があると非常によい。(9)定量のアルカリを発生するための体積が比較的小であること。(10)緩衝剤等をなるべく必要としない。(11)ジルコニウムのように爆発の危険性がない。(12)アルカリ金属以外の反応生成物の蒸気圧が低い。(13)発生アルカリ金属の収率が大きである等の特性が要求される。

従来の珪素、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウム等は還元剤としてアルカリ金属発生器に用いた場合は、前記諸特性を満足するものでなかった。

即ち、珪素Siを還元剤として用いたアルカリ金属発生器では、表1に示すように発生温度が90°Cと高く、発生状態が非常に不安定であり、非常に急激な発熱反応をとる。更に充填用使用するニッケル容器のバンクあるいは溶断を起すことが時々ある。発生温度が高いことは、管内の他の部品、例えばターゲット等を破損することもあり好ましくない。さらに発生させる場合予備加熱を行わないと、反応はさらに急激で必ずというべき程バンクあるいは溶断を起す。予備加熱を行つても、その予備加熱条件が僅かに変化すれば、例えば温度が±10°C変化することにより反応は非常に変化し、セシウム、カリウム発生量も著しく変化し、バンク溶断の危険をとる可能性がある。従つてアルカリ金属の発生状態の制御が非常に困難である。また嵩比重が小さいため一定重量の発生金属の体積が大となり、比較的大きな容器を必要とする。このため管の小形化の支障となるとともにガス放出源ともなり発生にいたるまでの

4

ガス放出が大となる。またアルカリ金属の収率も悪く、前記ガス放出が大であること等が起因していると思われるが光電感度も低い等多くの欠点を有する。

またジルコニウムを還元剤としてアルカリ金属発生器に用いた場合は、表1に示すように発生温度が90°Cと高く、予備加熱条件により発生状態は変化し、発生状態の制御は比較的難しい。嵩比重も比較的小さく、大きな容器を必要とし、ガス放出もある程度ある。またアルカリ金属の収率もあまりよくなく、充電感度もそれほど高くない。さらにジルコニウムは摩擦により爆発の危険があるためアルカリ金属化合物との攪拌混合が非常に困難である欠点を有する。機械化された混合方式が採用できずに乾式にし攪拌混合する場合には、危険防止のため比較的粗粉を用い紙等の上でゆすり攪拌混合すればある程度の危険は防止できるが、攪拌混合が十分でなく、混合物であるジルコニウムとアルカリ金属化合物との均一性は悪い。

このためアルカリ発生状態も各アルカリ金属発生器により不均一となる場合がある。また粗粉を用いるために、反応にあづかるジルコニウムの表面積が小さくなるので一定重量のアルカリ金属を発生させるためには、比較的アルカリ金属混合物を多く必要とする欠点がある。湿式にて攪拌混合すれば爆発の防止にはなるが、水にアルカリ金属化合物が溶けるので使用することが出来ない。またアルコールを用いても僅かに含まれる水分が、アルカリ金属化合物を変化させるとともに、乾燥時におこる凝集がアルカリ金属の均一性を悪くさせ各アルカリ金属発生器のセシウムあるいはカリウムの発生状態を不均一にする諸欠点を有していた。

本発明はニオブウムを還元剤として適用することによつて前記欠点を除去したアルカリ金属発生器を提供するものである。

即ち、例えば、クロム酸セシウムとクロム酸カリウムからなるアルカリ金属塩粉末に、ニオブウム粉末をモル比にて $(Cs+K)/Nb=0.01\sim 5$ となるように混入した混合物を微少な空隙を複数個有する導電性金属容器内に充填して作成されるものである。

以下実施例について本発明を詳細に説明する。

ニオブウムを還元剤とした $(Nb+Cs_2CrO_4+$

5.

K_2CrO_4) 混合物について $Cs/K = 4$, $(Cs + K)/Nb = 0.1$ モル比の混合物を作成した。次いで比較のため珪素及びジルコニウムを還元剤として用いた前記ニオブウム同様のモル比の混合物を作成して比較検討した。これら3種の混合物の温度に対するセシウムあるいはカリウムの発生状態を第2図a, bに示す。図示するようにセシウムあるいはカリウムの発生量曲線は珪素では曲線が立ち上がりが急激であつて、温度範囲がせまく、ガスが一度に多く発生するおそれがある。ジルコニウムはその曲線はともかく約 $900 \sim 1000^\circ C$ においてその発生量の絶対量が少い。これに対してニオブウムは発生量も多く、また発生温度範囲も広いので安定しており制御しやすいことがわかる。

更に詳述すればニオブウムを還元剤として作成したアルカリ金属混合物は表1に示すようにアルカリ金属の発生温度は $780^\circ C$ で珪素あるいはジルコニウムに比較して低い温度にて発生するのでアルカリ金属発生器の加熱による管内部品の破損は他の還元剤を用いた混合物に比較して非常に少ない。発生状態は非常に安定で制御も容易で容器の溶断、バンク等は全くない。さらに予備加熱条件が変化しても発生状態は殆んど変化せず予備加熱を行わなくとも、また容器のバンク、溶断は全くなく発生状態もあまり変化しない。さらに嵩比重が大きいため一定量の混合物の体積が小となり容器も小さくてよいので管球の小形化にも適している。また発生に到るまでのガス放出も非常に少

6

なく、アルカリ金属の収率も約80%と大であり、光電感度も大きくなっている。

ジルコニウムのような爆発の危険もなく発生状態が安定であり制御が容易であるのでタングステンのような緩衝剤はなくてもよいものである。

しかしながら、タングステンWあるいは酸化アルミニウム (Al_2O_3) を重量比にて10%前後添加することによつて僅かに発生量を抑制することができた。従つて要求される温度-発生量特性に応じて緩衝剤を添加してもよい。

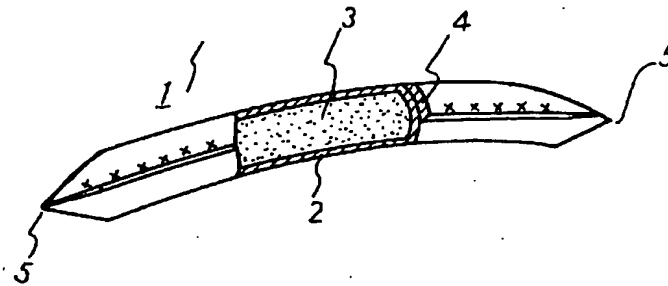
さらにニオブウムを還元剤とし、これとクロム酸セシウムおよびクロム酸カリウム混合物の混合割合(モル比)をそれぞれ変化させた混合物をつくり発生温度を測定した結果を第3図に示す。図示するように混合比を $(Cs + K)/Nb = 0.01 \sim 5$ にすると良いことが実験的に判明した。なお Cs/K のモル比についても実験検討した結果、光電感度の点より $Cs/K = 0.1 \sim 20$ にするとよいことが判明した。

またセシウムおよびカリウムの金属塩としては前記クロム酸塩の他に重クロム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩等のアルカリ金属塩を用いることが可能であり、その効果は前記したようにクロム酸塩を用いた場合と同様である。

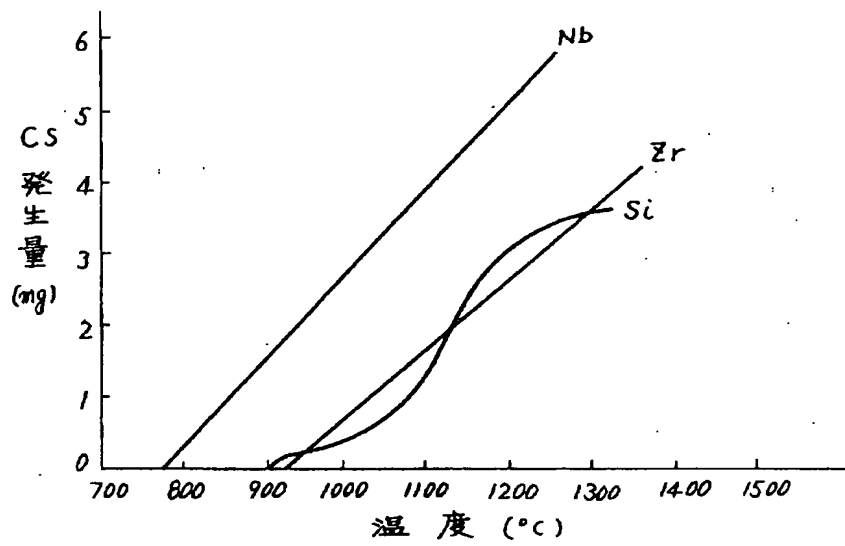
⑦特許請求の範囲

1 導電性金属容器にセシウム金属塩とカリウム金属塩とニオブウムをモル比にして $(Cs + K)/Nb = 0.01 \sim 5$ となるように混入したことを特徴とするアルカリ金属発生器。

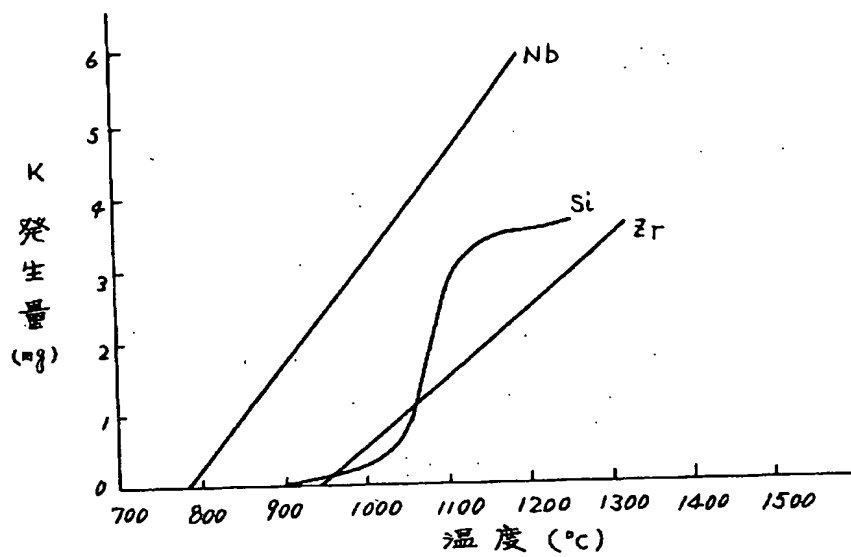
才 1 図



才 2 図 (a)



才 2 図 (b)



才 3 図

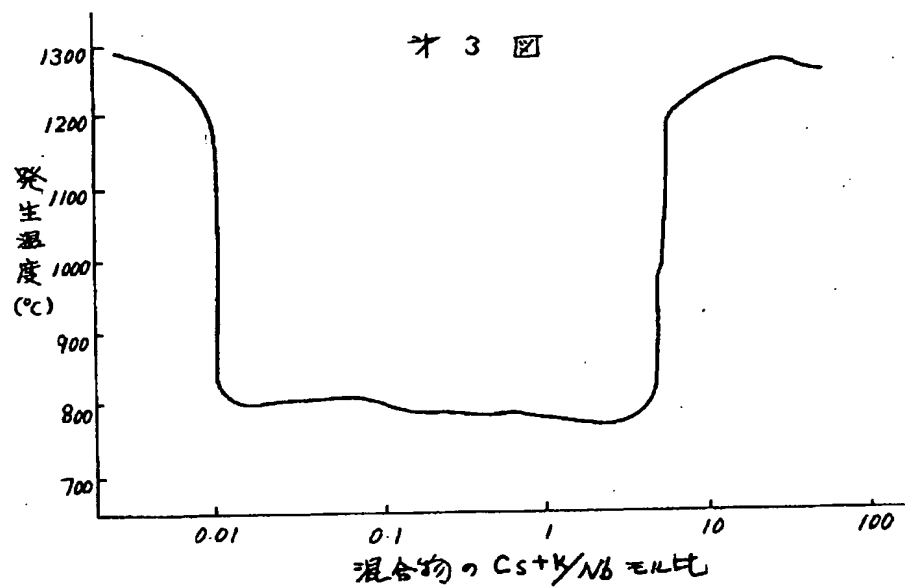


表 1

混 合 物	Nb + Cs ₂ CrO ₄ + K ₂ CrO ₄	Si + Cs ₂ CrO ₄ + K ₂ CrO ₄	Zr + Cs ₂ CrO ₄ + K ₂ CrO ₄
組 成 比 モル比	$\text{Cs/K} = 4$ $(\text{Cs} + \text{K})/\text{Nb} = 0.1$	$\text{Cs/K} = 4$ $(\text{Cs} + \text{K})/\text{Si} = 0.1$	$\text{Cs/K} = 4$ $(\text{Cs} + \text{K})/\text{Zr} = 0.1$
光電感度 $\mu\text{A/Lm}$	100 $n=5$	70 $n=5$	80 $n=5$
発生状態	非常に安定	不安定	安定
発生温度 $^{\circ}\text{C}$	約 780	約 900	約 900
パンフ. 溶断	全くなし	時々あり	なし
予備加熱条件による発生状態	予備加熱条件の変化にほとんど変らず	非常に変化する	変化する
発生にいたるまでのガス放出	非常に小	大	中
発生状態の制御	容易	困難	普通
還元剤の Getteraction	大	小	大
嵩比重	2.4	0.9	1.8
緩衝剤の必要性	なし	あり	あった方がよい
爆発の危険性	なし	なし	あり
アルカリ金属の収率	大	小	中